

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06295619 A**

(43) Date of publication of application: **21.10.94**

(51) Int. Cl

H01B 3/12
H01B 3/12
H01B 3/12
C04B 35/49
H01P 7/10

(21) Application number: **05213873**

(22) Date of filing: **30.08.93**

(30) Priority: **10.09.92 JP 04241640**
15.02.93 JP 05 25284

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **OKUYAMA KOJIRO**
YOKOYA YOICHIRO
KUGIMIYA KOICHI

(54) DIELECTRIC PORCELAIN AND DIELECTRIC OSCILLATOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To reduce the variation in temp. coefficient of dielectric porcelain, enhance no-load Q value and make controllable the temp. coefficient of resonance frequency in a wide range by forming a dielectric porcelain composite out of a composite oxide having a specified structural formula including both components of Zr and Ti.

CONSTITUTION: A specified baking treatment is applied to a dielectric porcelain composite of complex oxide

represented by a structural formula:
 $x\text{ZrO}_2\text{-}y\text{TiO}_2\text{-}z\text{A}_{(1+w)/3}\text{Nb}_{(2+w)/3}\text{O}_2$, where A is component selected from a group of Mg, Co, Zn, Ni, Mn, and ranges of (x, y, z, w) are expressed respectively by $x+y+z=1.0$, $0.10 \leq x \leq 0.60$, $0.20 \leq y \leq 0.60$, $0.01 \leq z \leq 0.70$, $0 \leq w \leq 1.50$. Variation in temp. coefficient of resonance frequency caused by heat history at the time of baking of porcelain ZrTiO_4 type and $\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$ type can thus be reduced, and such a dielectric porcelain as having dielectric constant and high non-load Q value can be obtained. Further, the temp. coefficient of resonance frequency can be varied arbitrarily.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

Best Available Copy

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-295619

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01B 3/12	338	9059-5G		
	312	9059-5G		
	313 H	9059-5G		
C04B 35/49	Z			
H01P 7/10				

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 20 頁)

(21)出願番号	特願平5-213873	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成5年(1993)8月30日	(72)発明者	奥山 浩二郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-241640	(72)発明者	横谷 洋一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32)優先日	平4(1992)9月10日	(72)発明者	釘宮 公一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平5-25284		
(32)優先日	平5(1993)2月15日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 誘電体磁器及び誘電体共振器

(57)【要約】

【目的】 $ZrTiO_4$ 系及び $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系磁器の焼成時の熱履歴による共振周波数の温度係数の変動を低減すること。また、無負荷Q値が高く比誘電率が大きく、共振周波数の温度係数を広範囲で任意に調整できる誘電体磁器ならびにこれを用いた小型な $TE_{01\delta}$ モード誘電体共振器を提供する。

【構成】 組成式を $xZrO_2-yTiO_2-zA_{(1-x-y)/3}Nb_{(2-w)/3}O_2$ で表わしたとき、記号Aが {Mg, Co, Zn, Ni, Mn} からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分であり且つ x, y, z, w が次の範囲にある誘電体磁器組成物及び前記誘電体磁器よりなる $TE_{01\delta}$ モード誘電体共振器(ただし、 x, y, z はモル分率、 w は下記範囲の数値を示す)。 $x+y+z=1, 0.10 \leq x \leq 0.60, 0.20 \leq y \leq 0.60, 0.01 \leq z \leq 0.70, 0 \leq w \leq 1.50$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zr 、 Ti 両成分と、 $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と、 $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分との複合酸化物を主成分とする誘電体磁器。

【請求項2】 組成式を $xZrO_2 - yTiO_2 - zA_{(1-w)/3} - Nb_{(2-w)/3}O_2$ で表わしたとき、記号Aが $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分であり、且つ x, y, z, w が次の数式で示される範囲にある誘電体磁器組成物（ただし、 x, y, z はモル分率、 w は下記で表される数値を示す。）。

【数1】

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1 \\ 0.10 &\leq x \leq 0.60 \\ 0.20 &\leq y \leq 0.60 \\ 0.01 &\leq z \leq 0.70 \\ 0 &\leq w \leq 1.50 \end{aligned}$$

【請求項3】 組成式を $xZrO_2 - yTiO_2 - zA_{(1+w)/3} - Ta_{(2-w)/3}O_2$ で表わしたとき、記号Aが $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分であり、且つ x, y, z, w が次の数式で示される範囲にある誘電体磁器組成物（ただし、 x, y, z はモル分率、 w は下記で表される数値を示す。）。

【数2】

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1 \\ 0.10 &\leq x \leq 0.60 \\ 0.10 &\leq y \leq 0.60 \\ 0.01 &\leq z \leq 0.80 \\ 0 &\leq w \leq 1.00 \end{aligned}$$

【請求項4】 $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分が固溶置換している $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相を主成分とする請求項1に記載の誘電体磁器。

【請求項5】 $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分が固溶置換している $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相を主成分とし、且つ a/b （ただし、記号 a 及び b はそれぞれ前記群(A)及び(B)の成分のモル分率の合計を示す）が 0.5 以上 1.0 以下である請求項1に記載の誘電体磁器。

【請求項6】 Zr 、 Ti 両成分と、 $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と、 $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分との複合酸化物を主成分と

する誘電体磁器よりなる $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器。

【請求項7】 組成式を $xZrO_2 - yTiO_2 - zA_{(1+w)/3} - Nb_{(2-w)/3}O_2$ で表わしたとき、記号Aが $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分であり、且つ x, y, z, w が次の数式で示される範囲にある誘電体磁器（ただし、 x, y, z はモル分率、 w は下記で表される数値を示す。）よりなる $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器。

【数3】

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1 \\ 0.10 &\leq x \leq 0.60 \\ 0.20 &\leq y \leq 0.60 \\ 0.01 &\leq z \leq 0.70 \\ 0 &\leq w \leq 1.50 \end{aligned}$$

【請求項8】 組成式を $xZrO_2 - yTiO_2 - zA_{(1+w)/3} - Ta_{(2-w)/3}O_2$ で表わしたとき、記号Aが $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分であり、且つ x, y, z, w が次の数式で示される範囲にある誘電体磁器（ただし、 x, y, z はモル分率、 w は下記で表される数値を示す。）よりなる $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器。

【数4】

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1 \\ 0.10 &\leq x \leq 0.60 \\ 0.10 &\leq y \leq 0.60 \\ 0.01 &\leq z \leq 0.80 \\ 0 &\leq w \leq 1.00 \end{aligned}$$

【請求項9】 $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分が固溶置換している $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相を主成分とする請求項6に記載の $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器。

【請求項10】 $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分が固溶置換している $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相を主成分とし、且つ a/b （ただし、記号 a 及び b はそれぞれ前記群(A)及び(B)の成分のモル分率の合計を示す）が 0.5 以上 1.0 以下である誘電体磁器よりなる請求項6に記載の $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は特に例えばマイクロ波、ミリ波帯などの高周波領域において使用される誘電体磁器ないしは誘電体磁器組成物並びに誘電体共振器に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、波長が数cm以下のマイクロ波や

ミリ波（以下これらをマイクロ波と総称する）領域において、誘電体共振器及びフィルター等に誘電体磁器が多く使用されている。このような用途で使用する誘電体材料は、無負荷 Q (Q_u) 値が高く比誘電率 (ϵ_r) が大きくかつ共振周波数の温度係数 (τ_f) を任意に変化させ得る、すなわち所望の温度係数を有するものが要求される。

【0003】従来より、このような用途に適する材料として種々のものが報告されており、 $ZrTiO_4$ 系磁器もその一つである。また、 $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系磁器もその一つであり、例えば特開昭62-132769号公報で提案されている $ZrO_2-SnO_2-TiO_2-MgO$ 磁器や特開平2-192460号公報で提案されている $ZrO_2-SnO_2-TiO_2-CoO-Nb_2O_5$ 磁器等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $ZrTiO_4$ 磁器は、比誘電率は4.5と大きいものの共振周波数の温度係数が54 ppm/℃とプラス側に大きく、また、焼成時の熱履歴による共振周波数の温度係数の変動が激しい。 $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系磁器では、共振周波数の温度係数は0 ppm/℃付近の小さな値が達成されているものの、熱履歴による共振周波数の温度係数の変動については問題がある。

【0005】また、従来の材料では比誘電率が小さかったり、無負荷 Q 値が低かったり、所望の共振周波数の温度係数を実現できない等の種々の問題がある。

【0006】さらに、一般的に同一材料においては共振周波数 (f) と Q_u 値の積は一定であるとされるが、実際には f が低くなると（すなわち素子を大型化すると）著しく fQ_u 積が劣化する（小さくなる。）。そのため、比較的低い周波数領域で使用する例えば移動体通信基地局用の誘電体共振器などのマイクロ波用誘電体素子に対して、より高い無負荷 Q 値を有することが強く望まれている。さらに、比較的低い周波数領域で使用する誘電体共振器は非常に大きくなってしまったため、より小型化することが強く望まれている。

【0007】本発明の第一の目的は、 $ZrTiO_4$ 系及び $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系磁器の焼成時の熱履歴による共振周波数の温度係数の変動が低減された誘電体磁器を提供することである。また、本発明の第二の目的は、無負荷 Q 値が高く、比誘電率が大きく、共振周波数の温度係数を任意に変化させ得る（すなわち所望の値の温度係数）の誘電体磁器を提供することである。

【0008】さらに、本発明の第三の目的は0.8~5 GHzの周波数領域で高い無負荷 Q 値を有し且つ小型なTE_{01δ}モード誘電体共振器を提供することである。本発明は、本発明の三つの目的のうちの一つ、もしくは二つ以上を達成しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本願の各発明は、それぞれ次の構成を備えたものである。

【0010】(1) Zr, Ti 両成分と、 $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と、 $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分との複合酸化物を主成分とする誘電体磁器。

【0011】(2) 組成式を $xZrO_2-yTiO_2-zA_{(1-w)/3}Nb_{(2-w)/3}O_2$ で表わしたとき、記号Aが $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分であり、且つ x, y, z, w が次の数式で示される範囲にある誘電体磁器組成物（ただし、 x, y, z はモル分率、 w は下記で表される数値を示す。）。

【0012】

【数5】

$$\begin{aligned} x+y+z &= 1 \\ 0.10 &\leq x \leq 0.60 \\ 0.20 &\leq y \leq 0.60 \\ 0.01 &\leq z \leq 0.70 \\ 0 &\leq w \leq 1.50 \end{aligned}$$

【0013】(3) 組成式を $xZrO_2-yTiO_2-zA_{(1-w)/3}Ta_{(2-w)/3}O_2$ で表わしたとき、記号Aが $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分であり、且つ x, y, z, w が次の数式で示される範囲にある誘電体磁器組成物（ただし、 x, y, z はモル分率、 w は下記で表される数値を示す。）。

【0014】

【数6】

$$\begin{aligned} x+y+z &= 1 \\ 0.10 &\leq x \leq 0.60 \\ 0.10 &\leq y \leq 0.60 \\ 0.01 &\leq z \leq 0.80 \\ 0 &\leq w \leq 1.00 \end{aligned}$$

【0015】(4) $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分が固溶置換している $ZrTiO_4$ 、相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相を主成分とする前記(1)項に記載の誘電体磁器。

【0016】(5) $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分が固溶置換している $ZrTiO_4$ 、相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相を主成分とし、且つ a/b （ただし、記号a及びbはそれぞれ前記群(A)及び(B)の成分のモル分率の合計を示す）が0.5以上1.0以下である前記(1)項に記載の誘電体磁器。

【0017】(6) Zr, Ti 両成分と、 $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と、 $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分との複合酸化物を主成分とする誘電体磁器よりなる $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器。

【0018】(7) 組成式を $xZrO_2 - yTiO_2 - zA_{(1-w)/3}Nb_{(2-w)/3}O_2$ で表わしたとき、記号 A が $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分であり、且つ x, y, z, w が次の数式で示される範囲にある誘電体磁器 (ただし、 x, y, z はモル分率、 w は下記で表される数値を示す。) よりなる $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器。

【0019】

【数7】

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1 \\ 0.10 &\leq x \leq 0.60 \\ 0.20 &\leq y \leq 0.60 \\ 0.01 &\leq z \leq 0.70 \\ 0 &\leq w \leq 1.50 \end{aligned}$$

【0020】(8) 組成式を $xZrO_2 - yTiO_2 - zA_{(1-w)/3}Ta_{(2-w)/3}O_2$ で表わしたとき、記号 A が $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分であり、且つ x, y, z, w が次の数式で示される範囲にある誘電体磁器 (ただし、 x, y, z はモル分率、 w は下記で表される数値を示す。) よりなる $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器。

【0021】

【数8】

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1 \\ 0.10 &\leq x \leq 0.60 \\ 0.10 &\leq y \leq 0.60 \\ 0.01 &\leq z \leq 0.80 \\ 0 &\leq w \leq 1.00 \end{aligned}$$

【0022】(9) $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分が固溶置換している $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相を主成分とする誘電体磁器よりなる前記(6)項に記載の $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器。

【0023】(10) $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A) から選ばれた少なくとも一種の成分と $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B) から選ばれた少なくとも一種の成分が固溶置換している $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相を主成分とし、且つ a/b (ただし、記号 a 及び b はそれぞれ前記群(A) 及び(B) の成分のモル分率の合計を示す) が 0.5 以上 1.0 以下である誘電体磁器よりなる前記(6)項に記載の $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器。

【0024】

【作用】前記(1)項に記載の本発明の誘電体磁器の構成によれば、 $ZrTiO_4$ 系及び $ZrO_2 - SnO_2 - TiO_2$ 系磁器の焼成時の熱履歴による共振周波数の温度係数の変動が低減された誘電体磁器を提供することができる。また、前記(2)～(5)項に記載の本発明の誘電体磁器または誘電体磁器組成物の構成によれば、無負荷 Q 値が高く、比誘電率が大きく、共振周波数の温度係数を任意に変化させ得る誘電体磁器または誘電体磁器組成物を提供できる。

【0025】また、前記(6)～(10)項に記載の本発明の $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器の構成によれば、 $0.8 \sim 5 GHz$ の周波数領域で高い無負荷 Q を有し、且つ小型な誘電体共振器を実現できる。

【0026】

【実施例】本発明における誘電体磁器の出発原料としては前述した各成分の元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物、アルコキシド等いずれを用いてもよい。

【0027】原料粉体の混合方法としては、ボールミル中で水もしくは有機溶媒と共に混合する湿式混合法や、ミキサー等で混合したり溶媒を用いないボールミル中で混合する乾式混合法等が一般的であり、いずれを用いてもよい。また、出発原料に応じてアルコキシド法や共沈法を用いてもよい。すなわち誘電体磁器を製造する場合に採用できる各種の公知の手法が採用できる。工程が比較的複雑でないこと、均質な混合物を得やすいこと等から、溶媒を用いてボールミル中で混合する方法が望ましく、さらに、粉体の分散性を高めるために分散剤を用いたり PH 調整を行ってもよい。

【0028】混合物は仮焼しなくてもよいが、仮焼することにより焼成時間を短縮できる。仮焼温度は組成によって異なるが、通常 $800 \sim 1250^\circ C$ 程度で $2 \sim 8$ 時間程度である。

【0029】仮焼物もしくは混合物の粉碎方法としては、ボールミル、高速回転式粉碎机、媒体攪拌ミル、気流粉碎机等を用いる方法があるが、いずれを用いてもよい。成形は通常プレス成形により所望の形に成形する。特に限定するものではないが、プレス成形における圧力は、通常 $0.5 \sim 1.5 t/cm^2$ 程度の範囲である。

【0030】焼成は、組成や成形物の大きさなどによって異なるので、特に限定するものではないが、通常はバインダーを除去するためにおよそ $400 \sim 700^\circ C$ 程度でおよそ $1 \sim 100$ 時間程度行った後、 $1300 \sim 1650^\circ C$ 程度でおよそ $1 \sim 100$ 時間程度焼成することが望ましい。

【0031】以下具体的実施例を挙げて、さらに本発明を説明する。

実施例1

出発原料には化学的に高純度の ZrO_2, TiO_2, M

10

20

30

40

50

g O, CoO, ZnO, NiO, Nb₂O₅, MnCO₃を用い、これらを所定の組成になるよう秤量し、ボールミルを用いてエタノールとともに湿式混合した。粉体とエタノールの体積比は約2:3である。この混合物をボールミルから取り出して乾燥したのち空气中において1000℃の温度で2時間仮焼した。仮焼物はエタノールとともに前記のボールミル中で湿式粉碎した。粉碎泥しょうをボールミルから取り出して乾燥したのち、粉末にバインダーとして濃度6%のポリビニールアルコール溶液を8重量%添加して混合し均質とし、32メッシュのふるいを通して整粒した。整粒粉体は金型と油圧プレスを用いて成形圧力1.3ton/cm²で直径7mm厚さ約3mmの円板に成形した。成形体を高純度のマグネシアさや鉢の中に入れ、空气中において600℃の温度で4時間保持してバインダーアウトを行なった後、空*

* 気中において1500℃の温度で24時間保持して焼成した後、急冷（炉外に取り出して空冷）または1000℃まで徐冷（冷却速度20℃/hr）し、誘電体磁器を得た。

【0032】得られた誘電体磁器の導体空洞型誘電体円柱共振器法による測定から、共振周波数を求めた。共振周波数の温度係数(τ_f)は-25℃から85℃の範囲で求めた。

【0033】このようにして作製した誘電体磁器の組成を(表1)に、焼成後の冷却条件と共振周波数の温度係数(ppm/℃)を(表2)に示す。なお、(表1)及び(表2)において*印のついたものは比較例である。

【0034】

【表1】

試料 番号	組成 (モル分率)									
	Zr	Ti	Mg	Co	Zn	Ni	Mn	Nb	Ta	Sn
*1, *2	0.50	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0
3, 4	0.35	0.50	0.05	0	0	0	0	0.10	0	0
5, 6	0.35	0.50	0	0.05	0	0	0	0.10	0	0
7, 8	0.35	0.50	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0	0
9, 10	0.35	0.50	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.05	0
*11, *12	0.40	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0.10
*13, *14	0.32	0.50	0	0.03	0	0	0	0.05	0	0.10

【0035】

【表2】

試料 番号	焼成後の冷却条件	τ_r (ppm/°C)
*1	急冷	53.7
*2	徐冷	64.3
3	急冷	3.5
4	徐冷	3.8
5	急冷	5.2
6	徐冷	3.9
7	急冷	4.9
8	徐冷	4.8
9	急冷	0.5
10	徐冷	0.9
*11	急冷	-5.7
*12	徐冷	1.2
*13	急冷	-22.5
*14	徐冷	-16.3

【0036】(表2)に示す結果から明らかなように、試料番号3~10の誘電体磁器は、 $ZrTiO_4$ 系及び $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系磁器の焼成時の熱履歴による共振周波数の温度係数の変動が低減されている。また、試料番号3~10に対して、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 La_2O_3 、 Sm_2O_3 の少なくとも一種を0.5mol%添加した誘電体磁器についても同様の効果が確認された。尚、これ以外の他の成分についても本発明の目的を損なわない限り添加しても良い。

【0037】本発明の前記(1)項の構成により、 $ZrTiO_4$ 系及び $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系磁器の焼成時の熱履歴による共振周波数の温度係数の変動を低減することができる事がわかる。

実施例2

出発原料には化学的に高純度の ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 CoO 、 ZnO 、 NiO 、 $MnCO_3$ 、 Nb_2O_5 を用い、これらを所定の組成になるよう秤量し、ボールミルを用いてエタノールとともに湿式混合した。粉体とエタノールの体積比は約2:3である。この混合物をボールミルから取り出して乾燥したのち空气中において800~1250℃の温度で2~8時間仮焼した。仮焼

物はエタノールとともに前記のボールミル中で湿式粉碎した。粉碎泥しょうをボールミルから取り出して乾燥したのち、粉末にバインダーとして濃度6%のポリビニールアルコール溶液を8重量%添加して混合し均質とし、32メッシュのふるいを通して整粒した。整粒粉体は金型と油圧プレスを用いて成形圧力1.3ton/cm²で直径7mm厚さ約3mmの円板に成形した。成形体を高純度のマグネシアさや鉢の中に入れ、空气中において400℃~700℃の温度で4~8時間保持してバインダーアウトを行なった後、空气中において1300℃~1650℃の温度で1~100時間保持して焼成し誘電体磁器を得た。

【0038】得られた誘電体磁器の導体空洞型誘電体円柱共振器法による測定から、共振周波数と無負荷Q(Q₀)値と比誘電率(ϵ_r)を求めた。共振周波数の温度係数(τ_f)は-25℃から85℃の範囲で求めた。共振周波数は5~10GHzの範囲であった。

【0039】このようにして得られた比誘電率と共振周波数の温度係数(ppm/°C)および無負荷Q値を(表3)~(表9)に示す。なお、(表3)~(表9)において*印のついたものは比較例である。

【0040】

【表3】

試料 番号	A	組 成				ϵ	τ	Ω
		(モ ル 分 率) (数値)						
		X	Y	Z	W			
*15	Mg	0.400	0.150	0.450	0	30.2	-85.2	950
*16	Co	0.400	0.150	0.450	0	29.8	-70.5	850
*17	Zn	0.400	0.150	0.450	0	30.0	-88.6	980
*18	Ni	0.400	0.150	0.450	0	30.5	-69.5	850
19	Mg	0.200	0.200	0.600	0	30.0	-48.5	9000
20	Co	0.200	0.200	0.600	0	28.6	-35.6	9300
21	Ni	0.200	0.200	0.600	0	28.0	-30.8	8200
22	Mg	0.450	0.200	0.350	0	31.8	-50.0	5200
23	Co	0.450	0.200	0.350	0	32.6	-28.9	5700
24	Mg	0.200	0.600	0.200	0	57.5	47.5	5500
25	Zn	0.200	0.600	0.200	0	55.5	40.0	6200
*26	Mg	0.150	0.700	0.150	0	74.5	189.5	520
*27	Co	0.150	0.700	0.150	0	98.8	255.6	210
*28	Zn	0.150	0.700	0.150	0	71.5	162.6	630
*29	Ni	0.150	0.700	0.150	0	75.5	320.6	190
*30	Mg	0.150	0.120	0.730	0	28.0	-85.0	1200
*31	Co	0.150	0.120	0.730	0	24.5	-65.8	1000
*32	Zn	0.150	0.120	0.730	0	26.9	-88.9	800
*33	Ni	0.150	0.120	0.730	0	23.6	-56.7	900
34	Mg	0.100	0.200	0.700	0	33.8	-8.5	9800

【0041】

【表4】

試料 番号	A	組 成						
		(モ ル 分 率) (数値)				ϵ_r	τ_r	Q_u
		x	y	z	w			
35	Ni	0.100	0.200	0.700	0	26.8	-5.6	9500
*36		0.550	0.450	0	0	45.8	250.8	1800
37	Mg	0.490	0.500	0.010	0	44.5	42.5	3800
38	Co	0.490	0.500	0.010	0	44.3	42.0	3600
39	Zn	0.490	0.500	0.010	0	43.8	45.9	3300
40	Ni	0.490	0.500	0.010	0	44.5	46.5	3400
41	Mg	0.300	0.300	0.400	0	37.5	-32.0	7000
42	Co	0.300	0.300	0.400	0	38.6	-20.3	5600
43	Mg	0.400	0.400	0.200	0	42.0	0	9600
44	Co	0.400	0.400	0.200	0	43.2	12.6	8500
45	Zn	0.400	0.400	0.200	0	42.0	-5.9	8900
46	Mg	0.340	0.520	0.140	0	42.6	5.5	7500
47	Co	0.340	0.520	0.140	0	44.3	8.3	5600
48	Zn	0.340	0.520	0.140	0	42.9	-3.6	7400
49	Ni	0.340	0.520	0.140	0	42.4	13.9	4800
50	Mg	0.450	0.450	0.100	0	41.0	6.5	5200
51	Co	0.450	0.450	0.100	0	42.6	9.8	4900
52	Mg	0.400	0.500	0.100	0	41.4	-1.2	8600
53	Co	0.400	0.500	0.100	0	43.5	-3.6	9300
*54	Mg	0.650	0.200	0.100	0	35.8	59.7	1400

試料 番号	A	組 成				ϵ_r	τ_r	Q_u
		(モ ル 分 率) (数値)						
		x	y	z	w			
*55	Co	0.650	0.200	0.100	0	29.6	21.3	580
*56	Zn	0.650	0.200	0.100	0	23.2	36.5	860
57	Mg	0.600	0.300	0.100	0	40.2	45.7	4800
58	Mg	0.100	0.400	0.500	0	64.5	49.8	4000
59	Ni	0.100	0.400	0.500	0	53.6	48.6	4500
*60	Mg	0.050	0.500	0.450	0	82.9	153.2	980
*61	Co	0.050	0.500	0.450	0	86.9	213.5	230
62	Mg	0.450	0.350	0.200	0	41.5	-9.8	4900
63	Zn	0.450	0.350	0.200	0	41.3	-21.3	5200
64	Ni	0.450	0.350	0.200	0	42.5	-3.9	4900
65	Mg	0.350	0.450	0.200	0	43.5	12.5	6000
66	Co	0.350	0.450	0.200	0	45.6	26.9	5100
67	Zn	0.350	0.450	0.200	0	42.5	3.6	5800
68	Ni	0.350	0.450	0.200	0	42.9	30.6	4800
69	Mg	0.350	0.450	0.200	0.01	43.5	12.4	6350
70	Co	0.350	0.450	0.200	0.01	45.5	26.5	5300
71	Zn	0.350	0.450	0.200	0.01	42.6	3.6	5900
72	Ni	0.350	0.450	0.200	0.01	42.9	30.6	5100
73	Mg	0.350	0.450	0.200	0.05	43.1	10.8	6700
74	Co	0.350	0.450	0.200	0.05	45.1	22.6	5600

試料 番号	A	組 成						
		(モ ル 分 率) (数値)				ϵ_r	τ_r	Q_u
		x	y	z	w			
75	Zn	0.350	0.450	0.200	0.05	41.9	2.8	6200
76	Ni	0.350	0.450	0.200	0.05	41.6	25.8	5500
77	Mg	0.350	0.450	0.200	0.20	42.6	7.5	6800
78	Co	0.350	0.450	0.200	0.20	44.0	20.3	5900
79	Zn	0.350	0.450	0.200	0.20	40.3	1.8	6500
80	Ni	0.350	0.450	0.200	0.20	41.2	18.6	5700
81	Mg	0.350	0.450	0.200	0.50	42.3	1.2	8020
82	Co	0.350	0.450	0.200	0.50	42.3	11.9	6300
83	Zn	0.350	0.450	0.200	0.50	38.0	-1.3	6600
84	Ni	0.350	0.450	0.200	0.50	40.2	13.5	5900
85	Mg	0.350	0.450	0.200	1.00	39.8	-3.5	7200
86	Co	0.350	0.450	0.200	1.00	39.0	5.3	7100
87	Zn	0.350	0.450	0.200	1.00	35.0	-5.8	7300
88	Ni	0.350	0.450	0.200	1.00	36.7	4.8	6300
89	Mg	0.350	0.450	0.200	1.50	37.4	-6.8	6400
90	Co	0.350	0.450	0.200	1.50	36.5	3.2	6900
91	Zn	0.350	0.450	0.200	1.50	32.1	-9.8	7200
92	Ni	0.350	0.450	0.200	1.50	32.6	0.9	6000
*93	Mg	0.350	0.450	0.200	1.80	33.5	-12.2	1350
*94	Co	0.350	0.450	0.200	1.80	32.6	-5.6	1200

試料 番号	A	組 成				ϵ_r	τ_r	Q_u
		(モ ル 分 率) (数値)						
		x	y	z	w			
*95	Zn	0.350	0.450	0.200	1.80	29.6	-15.6	1400
*96	Ni	0.350	0.450	0.200	1.80	29.6	-5.9	850
97	Mg _{1/2} Co _{1/2}	0.340	0.520	0.140	0	43.8	6.1	6900
98	Mg _{2/3} Co _{1/3}	0.340	0.520	0.140	0	43.4	5.7	7200
99	Mg _{1/2} Zn _{1/2}	0.340	0.520	0.140	0	42.8	0.5	7200
100	Mg _{1/3} Co _{1/3} Ni _{1/3}	0.340	0.520	0.140	0	42.9	8.5	6900
101	Mg _{1/4} Co _{1/4} Zn _{1/4} Ni _{1/4}	0.340	0.520	0.140	0	43.0	12.0	5900
102	Mg _{1/2} Co _{1/2}	0.340	0.520	0.140	1.00	43.2	2.6	7100
103	Mg _{1/3} Co _{1/3} Ni _{1/3}	0.340	0.520	0.140	1.00	40.5	5.2	7600
104	Mg _{1/4} Co _{1/4} Zn _{1/4} Ni _{1/4}	0.340	0.520	0.140	1.00	41.2	2.6	6800
105	Mg _{39/40} Mn _{1/40}	0.340	0.520	0.140	0.02	42.7	5.4	8500
106	Mg _{443/500} Mn _{57/500}	0.338	0.517	0.145	0.08	42.6	5.4	8300
107	Mg _{361/500} Mn _{139/500}	0.334	0.511	0.155	0.23	42.5	5.3	8200
108	Mg _{113/200} Mn _{87/200}	0.328	0.502	0.170	0.41	42.4	5.1	7900

21		22						
試料 番号	A	組 成				ϵ_r	τ_r	Q_u
		(モ ル 分 率) (数値)						
		x	y	z	w			
109	Co _{487/500} Mn _{13/500}	0.340	0.519	0.141	0.02	44.2	8.1	6400
110	Zn _{487/500} Mn _{13/500}	0.340	0.519	0.141	0.02	42.5	-3.5	8100
111	Ni _{487/500} Mn _{13/500}	0.340	0.519	0.141	0.02	42.3	9.8	6200
112	Mg _{1983/2000} Mn _{17/2000}	0.350	0.449	0.201	1.01	39.8	-3.8	7600
113	Co _{1983/2000} Mn _{17/2000}	0.350	0.449	0.201	1.01	39.2	5.0	7500
*114	Mn	0.400	0.050	0.550	0	27.5	-50.2	320
115	Mn	0.200	0.600	0.200	0	60.4	49.5	3200
*116	Mn	0.150	0.700	0.150	0	78.3	210.9	280
*117	Mn	0.100	0.080	0.820	0	20.9	-52.3	1200
118	Mn	0.490	0.500	0.010	0	44.7	44.5	3500
119	Mn	0.350	0.350	0.300	0	34.8	-23.8	4800
120	Mn	0.400	0.400	0.200	0	37.3	-9.8	4700
121	Mn	0.300	0.500	0.200	0	46.4	20.5	4500
122	Mn	0.400	0.500	0.100	0	43.8	0.9	6300
*123	Mn	0.650	0.250	0.100	0	30.4	-15.6	360
124	Mn	0.600	0.300	0.100	0	33.1	4.3	4500

試料 番号	A	組 成				ϵ_r	τ_r	Q_u
		(モ ル 分 率) (数値)						
		x	y	z	w			
125	Mn	0.100	0.400	0.500	0	48.7	48.6	3600
*126	Mn	0.050	0.450	0.500	0	75.2	183.2	240
127	Mn	0.450	0.350	0.200	0	35.5	-15.6	3900
128	Mn	0.330	0.470	0.200	0	43.5	3.5	5300
129	Mn	0.330	0.470	0.200	0.01	43.5	3.5	5500
130	Mn	0.330	0.470	0.200	0.10	43.5	3.4	5500
131	Mn	0.330	0.470	0.200	0.50	43.8	3.9	5800
132	Mn	0.330	0.470	0.200	1.00	43.9	3.9	6000
133	Mn	0.330	0.470	0.200	2.00	45.1	5.2	5000

【0047】(表3)～(表9)に示す結果から明らかなように、本発明の前記(2)項に記載の組成範囲内の誘電体磁器組成物はマイクロ波周波数帯において比誘電率を大きな値に保ちながら高い無負荷Q値を有する。

【0048】これに対して、xが0.60よりも大きくなると、試料番号54～56及び試料番号123のように無負荷Q値が著しく低くなり、本発明の目的を達成することができない。また、xが0.10より小さくなった場合も試料番号60、61及び試料番号126のよう

に無負荷Q値が低くなり、本発明の目的を達成することができない。

【0049】yが0.60よりも大きくなると、試料番号26～29及び試料番号116のように無負荷Q値が著しく低くなりyが0.20より小さくなった場合にも試料番号15～18及び試料番号114のように無負荷Q値が低くなりすぎるため、本発明の目的を達成することができない。

【0050】zが0.70よりも大きくなると試料番号30～33及び試料番号117のように無負荷Q値が低くなり、zが0.01よりも小さくなると試料番号36のように共振周波数の温度係数が極端に大きくなり、かつ、無負荷Q値が著しく低くなるため、本発明の目的を達成することができない。

【0051】また、wを0よりも大きくすることにより無負荷Q値を改善することができるが、wが1.50よりも大きくなると試料番号93～96及び試料番号133のように無負荷Q値が劣化してしまう。しかし、試料番号133でも、従来の誘電体磁器と比較して特性は良好であった。

【0052】なお、A(ただし、AはMg、Co、Zn、Ni、Mnから選ばれた少なくとも1種の元素を示す)とNbの酸化物を800～1200℃で予め仮焼した粉体を原料粉として用いると、無負荷Q値が向上することが本実施例の組成範囲内で確認された。

【0053】また、僅かの添加物を加えることで焼結性を改善でき、特性は大きく劣化しないことが本実施例の組成範囲内で確認された。例えば試料番号105にAl₂O₃を0.08wt.%添加した場合、焼成温度が約50℃下がり、SiO₂を0.08wt.%添加した場合焼成温度が約25℃下がるが、いずれの場合も特性は大きく変化しなかった。さらに、BaCO₃、SrCO₃、La₂O₃、Sm₂O₃の少なくとも一種を0.1mol%添加した誘電体磁器についても特性は大きく変化しなかった。尚、これ以外の他の成分についても本発明の目的を損なわない限り添加しても良い。

【0054】実施例3

出発原料には化学的に高純度のZrO₂、TiO₂、MgO、CoO、ZnO、NiO、MnCO₃、Ta₂O₅を用い、これらを所定の組成になるよう秤量し、ボールミルを用いてエタノールとともに湿式混合した。粉体とエタノールの体積比は約2:3である。この混合物をボールミルから取り出して乾燥したのち空気中において900～1250℃の温度で2～8時間仮焼した。仮焼物はエタノールとともに前記のボールミル中で湿式粉碎した。粉碎泥しょうをボールミルから取り出して乾燥したのち、粉末に粘結剤として濃度6%のポリビニールアルコール溶液を8重量%添加して混合し均質とし、32メッシュのふるいを通して整粒した。整粒粉体は金型と

油圧プレスを用いて成形圧力 1.3 ton/cm^2 で直径 7 mm 厚さ約 3 mm の円板に成形した。成形体を高純度のマグネシアさや鉢の中に入れ、空気中において $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で $4 \sim 8$ 時間保持してバインダーアウトを行なった後、空気中において $1300^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ の温度で $1 \sim 100$ 時間保持して焼成し誘電体磁器を得た。

【0055】得られた誘電体磁器の導体空洞型誘電体円柱共振器法による測定から共振周波数と無負荷 Q

(Q_u) 値と比誘電率 (ϵ_r) を求めた。共振周波数の*10

* 温度係数 (τ_r) は -25°C から 85°C の範囲で求めた。共振周波数は $5 \sim 10 \text{ GHz}$ の範囲であった。

【0056】このようにして得られた比誘電率と共振周波数の温度係数 ($\text{ppm}/^\circ\text{C}$) および無負荷 Q 値を(表10)～(表11)に示す。なお、(表10)～(表11)において*印のついたものは本発明範囲外の比較例である。

【0057】

【表10】

試料 番号	A	組 成				ϵ_r	τ_r	Q_u
		(モ ル 分 率) (数値)						
		x	y	z	w			
*134	Mg	0.400	0.050	0.550	0	29.8	-77.5	950
135	Mg	0.300	0.100	0.600	0	31.0	-48.5	7500
136	Mg	0.500	0.100	0.400	0	30.2	-43.5	6400
137	Mg	0.200	0.600	0.200	0	58.9	48.2	4100
*138	Mg	0.150	0.700	0.150	0	70.3	177.9	680
*139	Mg	0.100	0.080	0.820	0	27.9	-56.3	1000
140	Mg	0.100	0.100	0.800	0	31.5	-12.5	13500
*141		0.550	0.450	0	0	45.8	250.8	1800
142	Mg	0.490	0.500	0.010	0	44.8	45.5	3900
143	Mg	0.350	0.350	0.300	0	36.1	-26.5	7800
144	Mg	0.400	0.400	0.200	0	38.8	-14.8	6700
145	Mg	0.300	0.500	0.200	0	45.5	16.1	8200
146	Mg	0.400	0.500	0.100	0	42.5	0	8600
147	Co	0.400	0.500	0.100	0	43.5	3.5	8200
148	Zn	0.400	0.500	0.100	0	43.5	-3.5	7900
149	Ni	0.400	0.500	0.100	0	40.9	1.0	7600
150	Mn	0.400	0.500	0.100	0	43.8	4.5	6900
151	Mg _{1/5} Co _{1/5} Zn _{1/5} Ni _{1/5} Mn _{1/5}	0.400	0.500	0.100	0	42.9	0.7	8900
*152	Mg	0.650	0.250	0.100	0	32.3	-4.5	950
153	Mg	0.600	0.300	0.100	0	40.1	5.5	4500

【0058】

【表11】

試料 番号	A	組 成						
		(モ ル 分 率) (数値)				ϵ_r	τ_r	Q_u
		x	y	z	w			
154	Mg	0.100	0.400	0.500	0	62.8	49.8	3600
*155	Mg	0.050	0.450	0.500	0	73.4	135.0	780
156	Mg	0.450	0.350	0.200	0	41.5	-9.8	4900
157	Mg	0.330	0.470	0.200	0	42.1	-1.0	8700
158	Mg	0.330	0.470	0.200	0.01	42.1	-0.8	8800
159	Mg	0.330	0.470	0.200	0.05	41.8	-0.5	8950
160	Mg	0.330	0.470	0.200	0.20	41.0	0	9200
161	Co	0.330	0.470	0.200	0.20	40.5	4.6	8900
162	Zn	0.330	0.470	0.200	0.20	40.2	-1.3	8700
163	Ni	0.330	0.470	0.200	0.20	38.4	6.0	7300
164	Mn	0.330	0.470	0.200	0.20	42.9	3.5	6300
165	Mg _{1/5} Co _{1/5} Zn _{1/5} Ni _{1/5} Mn _{1/5}	0.330	0.470	0.200	0.20	41.8	0.9	9500
166	Mg	0.330	0.470	0.200	0.50	40.0	1.2	9830
167	Mg	0.330	0.470	0.200	1.00	37.8	4.5	9950
*168	Mg	0.330	0.470	0.200	1.10	32.1	8.9	1800

【0059】(表10)～(表11)に示す結果から明らかなように、本発明の前記(3)項の組成範囲内の誘電体磁器組成物はマイクロ波周波数帯において比誘電率を大きな値に保ちながら高い無負荷Q値を有する。

【0060】尚、xが0.60よりも大きくなると、試料番号152のように無負荷Q値が著しく低くなるため、本発明の目的を達成することができない。また、xが0.10よりも小さくなった場合も試料番号155のように無負荷Q値が低くなるため、本発明の目的を達成することができない。

【0061】yが0.60よりも大きくなると、試料番号138のように無負荷Q値が著しく低くなり、yが0.10よりも小さくなった場合にも、試料番号134のように無負荷Q値が低くなりすぎるため、本発明の目的を達成することができない。

【0062】zが0.80よりも大きくなると試料番号139のように無負荷Q値が低くなり、zが0.01よりも小さくなると試料番号141のように無負荷Q値が著しく低くなるため、本発明の目的を達成することがで

きない。

【0063】また、wを0よりも大きくすることにより無負荷Q値を改善することができるが、wが1.00よりも大きくなると試料番号168のように無負荷Q値が著しく低くなるため、本発明の目的を達成することができない。

【0064】なお、A(ただし、AはMg、Co、Zn、Ni、Mnから選ばれた少なくとも1種の元素を示す)とTaの酸化物を800～1200℃で予め仮焼した粉体を原料粉として用いると、無負荷Q値が向上することが本実施例の組成範囲内で確認された。

【0065】また、僅かの添加物を加えることで焼結性を改善でき、特性は大きく劣化しないことが本実施例の組成範囲内で確認された。例えば試料番号151にAl₂O₃を0.08wt.%添加した場合、焼成温度が約100℃下がり、SiO₂を0.08wt.%添加した場合焼成温度が約50℃下がるが、いずれの場合も特性は大きく劣化しなかった。さらに、BaCO₃、SrCO₃、La₂O₃、Sm₂O₃の少なくとも一種を0.

1mol%添加した誘電体磁器についても特性は大きく劣化しなかった。尚、これ以外の他の成分についても本発明の目的を損なわない限り添加しても良い。

【0066】また、本発明の実施例1～3の組成範囲内の誘電体磁器の粉末X線回折より、 $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相である相が確認された。さらに、 $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相である相を主成分とする誘電体磁器の、破断面及び研磨面の局所X線回折装置による組成分析により、単一結晶粒内にZr、Ti、A、B（ただし、AはMg、Co、Zn、Ni、Mnから選ばれた少なくとも一種の元素、BはNb、Taから選ばれた少なくとも一種の元素を示す）成分の全てが存在することが確認され、その組成比は、同一誘電体磁器内において主相を構成する他の結晶粒の組成比と一致した。また、単一粒内に、配合した全てのA及びB成分が存在することが確認された。

【0067】さらに、単一粒内にZr、Ti、A、B成分が存在する誘電体磁器では、同一焼成条件で得られた $ZrTiO_4$ 磁器と比較して格子常数が大きくなっていることが確認された。これらのことより、 $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相にA、B成分が固溶置換していることが確認された。

【0068】このような誘電体磁器は、特に無負荷Q値が高く、比誘電率が大きく、共振周波数の温度安定性が優れており、前述したA成分とB成分のモル分率の比a/bが0.5以上1.0以下である場合はさらに無負荷Q値が高かった。

【0069】以上の結果より、本発明の前記(4)項及び(5)項に記載した誘電体磁器は、マイクロ波周波数帯において比誘電率を大きな値に保ちながら高い無負荷Q値を有し、共振周波数の温度安定性が優れている事が認められる。

【0070】実施例4

出発原料には化学的に高純度の ZrO_2 、 TiO_2 、MgO、CoO、ZnO、NiO、MnCO₃、Nb₂O₅を用い、これらを所定の組成になるよう秤量し、ボールミルを用いてエタノールとともに湿式混合した。粉体とエタノールの体積比は約2:3である。この混合物をボールミルから取り出して乾燥したのち空気中において900～1250℃の温度で2～8時間仮焼した。仮焼物はエタノールとともに前記のボールミル中で湿式粉碎した。粉碎泥しょうをボールミルから取り出して乾燥したのち、粉末にバインダーとして濃度6%のポリビニールアルコール溶液を10重量%添加して混合し均質とし、32メッシュのふるいを通して整粒した。整粒粉体は金型と油圧プレスを用いて成形圧力1ton/cm²で直径16mm、35mm、70mmの円柱に成形した。成形体の直径:厚さは約2:1となるようにした。成形体を高純度のマグネシアさや鉛の中に入れ、空気中において400℃～700℃の温度で2～100時間保持してバインダーアウトを行なった後、空気中において1300℃～1650℃の温度で1～100時間保持して焼成し誘電体磁器を得た。

【0071】得られた誘電体磁器を銀メッキ（厚さ10μm）を施した銅製筒状キャビティーの中心に配置し、キャビティー側面に設けたアンテナより発信した電磁波による誘電体のTE_{01δ}モードの共振を利用した誘電体共振器を構成した。銅製筒状キャビティーの内寸は誘電体磁器の直径、厚さのそれぞれ約4倍であり、厚みは5mmである。ベクトルネットワークアナライザーによる測定から共振周波数とQ値を求めた。なお、直径16mmの成形体の場合共振周波数は2～5GHzであり、35mmでは1～2.5GHz、70mmでは0.6～1.5GHzであった。

【0072】このようにして得られた共振周波数(f)およびf×Q値を(表12)～(表13)に示す。なお、(表12)～(表13)において*印のついたものは本発明範囲外の比較例である。

【0073】

【表12】

10

20

30

31				32			
試料 番号	A	組 成				f (G)	f Q u (G)
		(モル分率)					
		x	y	z	w		
*169		0.410	0.590	0	0	3.82	40000
*170		0.410	0.590	0	0	1.65	25000
*171		0.410	0.590	0	0	0.79	8500
172	Mg	0.340	0.520	0.140	0	3.85	58500
173	Mg	0.340	0.520	0.140	0	1.69	51000
174	Mg	0.340	0.520	0.140	0	0.80	35300
175	Mg _{39/40}	0.340	0.520	0.140	0.02	3.84	60200
	Mn _{1/40}						
176	Mg _{39/40}	0.340	0.520	0.140	0.02	1.68	56100
	Mn _{1/40}						
177	Mg _{39/40}	0.340	0.520	0.140	0.02	0.81	48700
	Mn _{1/40}						
178	Mg	0.350	0.450	0.200	1.00	3.95	60000
179	Mg	0.350	0.450	0.200	1.00	1.72	54200
180	Mg	0.350	0.450	0.200	1.00	0.90	46300
181	Mg _{1983/2000}	0.350	0.449	0.201	1.01	3.94	60000
	Mn _{17/2000}						
182	Mg _{1983/2000}	0.350	0.449	0.201	1.01	1.72	56800
	Mn _{17/2000}						
183	Mg _{1983/2000}	0.350	0.449	0.201	1.01	0.91	52500
	Mn _{17/2000}						

33						34	
試料 番号	A	組 成				f	f Q u
		(モ ル 分 率) (数値)				(G)	(G)
		x	y	z	w		
184	Co _{1983/2000} Mn _{17/2000}	0.350	0.449	0.201	1.01	3.90	56000
185	Co _{1983/2000} Mn _{17/2000}	0.350	0.449	0.201	1.01	1.69	51200
186	Co _{1983/2000} Mn _{17/2000}	0.350	0.449	0.201	1.01	0.87	47200
187	Zn _{1983/2000} Mn _{17/2000}	0.350	0.449	0.201	1.01	0.88	46500
188	Ni _{1983/2000} Mn _{17/2000}	0.350	0.449	0.201	1.01	0.85	48000
189	Mn	0.400	0.500	0.100	0	3.83	51000
190	Mn	0.400	0.500	0.100	0	1.62	45000
191	Mn	0.400	0.500	0.100	0	0.79	35200
192	Mn	0.400	0.500	0.100	1.00	3.81	54100
193	Mn	0.400	0.500	0.100	1.00	1.62	45300
194	Mn	0.400	0.500	0.100	1.00	0.76	38100
195	Mg _{1/5} Co _{1/5} Zn _{1/5} Ni _{1/5} Mn _{1/5}	0.400	0.500	0.100	0	0.79	54200

【0075】(表12)～(表13)に示す結果から明らかなように、本発明の前記(7)項に記載したTE₀₁δモード誘電体共振器はマイクロ波周波数帯において高い無負荷Q値を有し、特に比較的低い周波数帯において著しく高い無負荷Q値を有する事が認められる。

【0076】また、共振周波数0.8GHzにおける誘電体磁器の体積は、例えばZrO₂-SnO₂-TiO₂系磁器(ε_r≒37.0)では約113cc、Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃系磁器(ε_r≒24.0)では約200ccであるのに対し、例えば本発明の試料番号177の体積は約83ccである。TE₀₁δモード誘電体共振器の体積は誘電体磁器の体積に応じたものとなるため、本発明の前記(7)項に記載のTE₀₁δモード誘電体共振器は比較的低い周波数領域で著しく小型なものとなる。

また、従来のものと比較して誘電体磁器が著しく小型か

つ軽量であるため、誘電体共振器としての原料コスト及び製造コストが安価になる利点を有する。

【0077】実施例5

出発原料には化学的に高純度のZrO₂、TiO₂、MgO、CoO、ZnO、NiO、MnCO₃、Ta₂O₅を用い、これらを所定の組成になるよう秤量し、ボールミルを用いてエタノールとともに湿式混合した。粉体とエタノールの体積比は約2:3である。この混合物をボールミルから取り出して乾燥したのち空气中において900～1250℃の温度で2～8時間仮焼した。仮焼物はエタノールとともに前記のボールミル中で湿式粉碎した。粉碎泥しょうをボールミルから取り出して乾燥したのち、粉末に粘結剤として濃度6%のポリビニールアルコール溶液を8重量%添加して混合し均質とし、32メッシュのふるいを通して整粒した。整粒粉体は金型と

油圧プレスを用いて成形圧力1.3 t o n / c m²で直径7 mm、16 mm、42 mm、70 mmの円板に成形した。成形体の直径：厚さは約2：1となるようにした。成形体を高純度のマグネシアさや鉢の中に入れ、空气中において1300℃～1650℃の温度で1～100時間保持して焼成し誘電体磁器を得た。得られた誘電体磁器を銀メッキ（厚さ10 μ m）を施した銅製筒状キャビティーの中心に配置し、キャビティー側面に設けたアンテナより発信した電磁波による誘電体のT E₀₁ δ モードの共振を利用した誘電体共振器を構成した。

【0078】銅製筒状キャビティーの内寸は誘電体磁器の直径、厚さのそれぞれ約4倍であり、厚みは5 mmで*

*ある。ベクトルネットワークアナライザーによる測定から共振周波数とQ_u値を求めた。なお、直径7 mmの成形体の場合共振周波数は8～9 GHzであり、16 mmでは3～4 GHz、42 mmでは1～2 GHz、70 mmでは0.6～0.9 GHzであった。

【0079】このようにして得られた共振周波数（f）およびf×Q_u値を（表14）に示す。なお、（表14）において*印のついたものは本発明範囲外の比較例である。

10 【0080】

【表14】

試料 番号	A	組 成				SnO ₂ wt%	f (G)	f Q u (G)
		(モ ル 分 率) (数値)						
		x	y	z	w			
*196		0.400	0.500	0	0	0.10	9.002	55000
*197		0.400	0.500	0	0	0.10	4.036	27100
*198		0.400	0.500	0	0	0.10	1.524	15300
199		0.400	0.500	0	0	0.10	0.900	10200
200	Mg	0.330	0.470	0.200	0	0	8.519	74100
201	Mg	0.330	0.470	0.200	0	0	3.884	51800
202	Mg	0.330	0.470	0.200	0	0	1.502	28100
203	Mg	0.330	0.470	0.200	0	0	0.788	25400
204	Mg	0.330	0.470	0.200	0.20	0	8.598	76200
205	Mg	0.330	0.470	0.200	0.20	0	3.942	57200
206	Mg	0.330	0.470	0.200	0.20	0	1.511	31500
207	Mg	0.330	0.470	0.200	0.20	0	0.812	26900
208	Mg _{1/5} Co _{1/5} Zn _{1/5} Ni _{1/5} Mn _{1/5}	0.330	0.470	0.200	0.20	0	8.622	81900
209	Mg _{1/5} Co _{1/5} Zn _{1/5} Ni _{1/5} Mn _{1/5}	0.330	0.470	0.200	0.20	0	4.098	63500
210	Mg _{1/5} Co _{1/5} Zn _{1/5} Ni _{1/5} Mn _{1/5}	0.330	0.470	0.200	0.20	0	1.763	56200
211	Mg _{1/5} Co _{1/5} Zn _{1/5} Ni _{1/5} Mn _{1/5}	0.330	0.470	0.200	0.20	0	0.903	48100

【0081】（表14）に示す結果から明らかなよう

50 に、本発明の前記（8）項に記載のT E₀₁ δ モード誘電

体共振器はマイクロ波周波数帯において高い無負荷Q値を有し、特に比較的低い周波数帯において著しく高い無負荷Q値を有する。

【0082】また、共振周波数0.8GHzにおける誘電体磁器の体積は、例えば $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系磁器($\epsilon_r=37.0$)では約113cc、 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 系磁器($\epsilon_r=24.0$)では約200ccであるのに対し、例えば本発明の試料番号211の体積は約98ccである。 $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器の体積は誘電体磁器の体積に応じたものとなるため、本発明の前記(8)項に記載の $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器は比較的低い周波数領域で著しく小型なものとなる。また、従来のものと比較して誘電体磁器が著しく小型かつ軽量であるため、誘電体共振器としての原料コスト及び製造コストが安価になると言う利点を有する。

【0083】なお、本実施例4及び5においては、誘電体磁器として円柱状のものをを用いているが、必ずしもこれに限定されるものではなく、例えばリング状の誘電体磁器を用いても、同等かそれ以上の高い無負荷Q値を有する $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器を構成し得ることを、

本発明者等は確認した。

【0084】また、実施例1において示したように、 Zr 、 Ti 両成分と、 $\{Mg, Co, Zn, Ni, Mn\}$ からなる群(A)から選ばれた少なくとも一種の成分と、 $\{Nb, Ta\}$ からなる群(B)から選ばれた少なくとも一種の成分との複合酸化物を主成分とする誘電体磁器は、 $ZrTiO_4$ 系及び $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系磁器の焼成時の熱履歴による共振周波数の温度係数の変動を低減することができるため、このような誘電体磁器よりなる $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器、すなわち本発明の前記(6)項に記載の $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器は有用である。

【0085】また、本発明の実施例1～5における誘電体磁器の粉末X線回折より、 $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相である相が確認された。さらに、 $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相である相を主成分とする誘電体磁器の、破断面及び研磨面の局所X線回折装置による組成分析により、単一結晶粒内に Zr 、 Ti 、 A 、 B (ただし、 A は Mg 、 Co 、

Zn 、 Ni 、 Mn からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 B は Nb 、 Ta からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を示す)成分の全てが存在することが確認され、その組成比は、同一誘電体磁器内において主相を構成する他の結晶粒の組成比と一致した。また、単一粒内に、配合した全ての A 及び B 成分が存在することが確認された。

【0086】さらに、単一粒内に Zr 、 Ti 、 A 、 B 成分が存在する誘電体磁器では、同一焼成条件で得られた $ZrTiO_4$ 磁器と比較して格子定数が大きくなっていることが確認された。これらのことより、 $ZrTiO_4$ 相もしくは結晶学的に $ZrTiO_4$ 相に A 、 B 成分が固溶置換していることが確認された。

【0087】このような誘電体磁器は、特に無負荷Q値が高く、比誘電率が大きく、共振周波数の温度安定性が優れており、前述した A 成分と B 成分のモル分率の比 a/b が0.5以上1.0以下である場合はさらに無負荷Q値が高かった。すなわち、このような誘電体磁器よりなる本発明の前記(9)項ならびに(10)項に記載の $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器は、マイクロ波周波数帯において比誘電率を大きな値に保ちながら高い無負荷Q値を有し、共振周波数の温度安定性が優れていると言う利点を有する。

【0088】

【発明の効果】本発明に係る誘電体磁器ならびに磁器組成物の構成によれば、 $ZrTiO_4$ 系及び $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$ 系磁器の焼成時の熱履歴による共振周波数の温度係数の変動を低減することができる。また、無負荷Q値が高く、しかも、比誘電率を落とすことなく共振周波数の温度係数を任意に変化させることができる。

【0089】また、前記本発明に係る $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器の構成によれば、0.8～5GHzの周波数領域で高い無負荷Q値を有し、しかも、小型の $TE_{01}\delta$ モード誘電体共振器を実現することができる。

【0090】また、前記本発明に係る誘電体磁器ならびに磁器組成物の構成に Nb 元素を用いたものは、より安価な誘電体磁器ならびに磁器組成物とすることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**
